

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/059224 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 175/06,  
C08G 18/80, 18/42, 18/32, 18/79

SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00205

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Januar 2002 (11.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 03 027.4 24. Januar 2001 (24.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFACKER, Stef-  
fen [DE/DE]; Giessener Str. 33, 35510 Butzbach (DE).  
MECHTEL, Markus [DE/DE]; Sülzburgstr. 174, 50937  
Köln (DE). HOVESTADT, Wieland [DE/DE]; Weiß-  
dornweg 13, 42799 Leichlingen (DE). KOBUSCH, Claus  
[DE/CN]; 21/F, Shui On Plaza, 200021 Shanghai (CN).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht  
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE BONDING AGENT HAVING TWO CONSTITUENTS AND USED AS AN ADHESIVE

(54) Bezeichnung: ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHAN-BINDEMittel ALS HAFTVERMITTLER

(57) Abstract: The invention relates to the use of polyurethane bonding agents as adhesives, said bonding agents having two con-  
stituents and containing a solvent. Said bonding agents also contain a hardening constituent consisting of an addition product of a  
polyisocyanate with an alkoxy silane and a resin for lacquers and varnishes which reacts in relation to isocyanate groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung lösemittelhaltiger Zweikomponenten-Polyurethanbindemittel,  
welche eine Härterkomponente, bestehend aus einem Additionsprodukt eines Polyisocyanates mit einem Alkoxysilan und einem  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Lackharz enthalten, als Haftvermittler.

WO 02/059224 A1

**Zweikomponenten-Polyurethan-Bindemittel als Haftvermittler**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von lösemittelhaltigen Zweikomponenten-Polyurethanbindemitteln als Haftvermittler, die auf ein Substrat aufgetragen werden und auf die anschließend eine anorganische oder organische Beschichtung oder eine anorganisch-organische Hybridbeschichtung appliziert wird.

Kunststoffe sind äußerst vielseitige Werkstoffe mit einer Reihe von wünschenswerten Eigenschaften. Ein Nachteil dieser Werkstoffe ist jedoch beispielsweise ihre Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beschädigung an der Oberfläche oder gegenüber Chemikalien, wie Lösemittel.

Eine Methode, die Oberfläche von Kunststoffen vor solchen Beschädigungen zu schützen, besteht im Auftragen einer geeigneten Beschichtung auf das Kunststoff-Substrat. Die Zusammensetzung der Beschichtung ist in erster Linie davon abhängig, ob die Oberfläche eher vor mechanischer Beschädigung, Strahlung, der Einwirkung von Chemikalien oder weiteren Umwelteinflüssen (z.B. Verschmutzung, etc.) geschützt werden soll. Transparente Kunststoffe, wie z.B. Polycarbonat, sind gegenüber einer oberflächlichen mechanischen Beschädigung besonders empfindlich. Von daher sind zahlreiche Beschichtungsmaterialien bekannt, die insbesondere Polycarbonate effektiv vor mechanischer Beschädigung schützen. Dies sind im wesentlichen organisch modifizierte, anorganische Beschichtungen, die meist kondensations- oder UV-härtend sind. Beispiele finden sich in J. Sol-Gel Sci. Techn. 1998, 11, 153-159, Abstr. 23<sup>rd</sup>, Annual Conference in Organic Coatings, 1997, 271-279, EP-A 0 263 428, DE-A 29 14 427 und DE -A43 38 361.

Der Auftrag von diesen anorganischen Beschichtungen ist jedoch oft mit dem Problem verbunden, dass die Haftung zwischen Kunststoff und Beschichtung unzureichend ist. Um dennoch eine ausreichende Haftung zu erhalten, sind im Stand der Technik bereits eine Reihe von Methoden beschrieben. Als physikalische Methoden

sind beispielsweise die Plasma- oder Coronabehandlung zu nennen, als chemische Methode kommt z.B. die Verwendung eines Haftvermittlers (Primer) in Frage.

5 Viele Haftvermittler reagieren sowohl mit der Kunststoffoberfläche als auch mit der Beschichtung und es werden (kovalente) chemische Bindungen gebildet. Im Falle von Polycarbonaten als Substrat werden z.B. Aminosilane, wie Aminopropyltri-  
alkoxysilane (z.B. in der DE-A 19 858 998) eingesetzt. Dabei reagiert die Ami-  
nogruppe mit der Polycarbonatoberfläche und die Alkoxysilylreste mit der organisch  
10 modifizierten, siliziumhaltigen anorganischen Beschichtung. Diese N-H-funktio-  
nellen Haftvermittler haben jedoch den Nachteil, dass das Polycarbonat durch die  
basische Stickstofffunktion erheblich geschädigt wird, was sich z.B. optisch durch  
eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar macht. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich die  
Haftung der anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen bei Auslagerung in  
Wasser, insbesondere warmen Wasser, rasch vermindert. Der Film wird beispiels-  
15 weise trüb, es kommt zur Blasenbildung und schließlich kommt es zur vollständigen  
Ablösung des Filmes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Haftvermitt-  
lers (Primer) für siliziumhaltige Beschichtungen auf polymeren Substraten, der eine  
20 gute Haftung zwischen der organisch modifizierten, siliziumhaltigen anorganischen  
Beschichtung und der Oberfläche des polymeren Substrats ermöglicht und weder zu  
optischen Beschädigungen noch zu einer Labilität gegenüber Wasser führt.

Es wurde nun gefunden, dass lösemittelhaltige Zwei-Komponenten-Polyurethanbin-  
demittel, welche eine Härterkomponente, bestehend aus einem Additionsprodukt  
25 eines Polyisocyanates mit einem Alkoxysilan und einem gegenüber Isocyanatgruppen  
reaktiven Lackharz enthalten, als Haftvermittler verwendet werden können. Diese  
lösemittelhaltigen 2-K-Systeme stellen eine ideale Kombination aus sehr hoher Haft-  
vermittlung zwischen beispielsweise polymerem Untergrund und anorganischer  
30 Beschichtung und einer sehr guter Bewitterungsstabilität dar.

Additionsprodukte von beispielsweise Polyisocyanaten mit Aminosilanen sind bereits Stand der Technik. Solche feuchtigkeitshärtenden, alkoxysilan-terminierten Polyurethane werden in weichelastischen, bei Raumtemperatur härtenden Dichtungs- und Klebmassen eingesetzt (z.B. US-A 5 700 868, US-A 4 625 012, US-A 4 474 933, US-A 3 979 344, DE-A 4 234 325, DE-A 2 155 259).

Weiterhin wird von H. Ni et al. in „Polymer 41 (2000), S. 57 –71“ die Verwendung eines Umsetzungsproduktes von HDI-Isocyanurat mit 3-Aminopropyltriethoxysilan als verbessertes Beschichtungssystem für Flugzeuge beschrieben.

US-A 5 854 338 offenbart eine Bindemittelkombination für wasserverdünnbare Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungen, die aus einer wässrigen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Acrylatdispersion und einer Härterkomponente, welche Isocyanat- und Alkoxysilylgruppen in einem bestimmten Verhältnis aufweist, besteht. Die Alkoxysilylgruppen werden durch eine Reaktion eines unmodifizierten Polyisocyanates mit entsprechenden aminofunktionellen Alkoxysilylverbindungen hergestellt. Durch den Einbau der Alkoxysilylverbindungen in die Härterkomponente sind Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil hinsichtlich Härte, Säurebeständigkeit oder Haftung erhältlich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen ist die Verwendung von lösemittelhaltigen Zweikomponenten-Polyurethan-Bindemitteln enthaltend

1. eine Härterkomponente (A), enthaltend ein Additionsprodukt aus

mindestens einem organischen Polyisocyanat (B) mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,5 bis 5,0 und einen Isocyanatgehalt von 8 bis 27 Gew.-% und

einem Alkoxysilan (C) mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe der allgemeinen Formel (I)

- 4 -



in welcher

- 5           Q     eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, bevorzugt OH, SH  
                   oder  $\text{NHR}_1$ , wobei  $\text{R}_1$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -  
                   Arylgruppe oder für  $-\text{Z-SiX}_a\text{Y}_{3-a}$  steht,
- 10           Z     eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylengruppe, bevorzugt eine  
                   lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe,
- X     eine hydrolysierbare Gruppe, bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  Alkoxy,
- Y     gleiche oder verschiedene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen und
- 15           a     eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

und

- 20           2. ein gegenüber Isocyanatgruppen reaktives Lackharz (D),  
              als Haftvermittler.

25           Das Verhältnis der gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Lackharzes  
              (D) zu den Isocyanatgruppen des Härters (A) liegt zwischen 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevor-  
              zugt zwischen 0,7 : 1 bis 1,3 : 1.

Das in der Härterkomponente (A) enthaltende Polyisocyanat (B) weist bevorzugt  
 eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,3 bis 4,5 und bevorzugt einen Isocyanat-

gruppen-Gehalt von 11,0 bis 24,0 Gew.-% auf. Der Gehalt an monomeren Diisocyanaten ist kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%.

Das Polyisocyanat (B) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

Es handelt sich bei den Polyisocyanaten bzw. Polyisocyanatgemischen (B) um beliebige, durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Imino-oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) 185 – 200 und in der DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053 und DE-A 39 28 503 oder in der EP-A 336 205, EP-A 339 396 und EP-A 798 299 beispielhaft beschrieben sind.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung solcher Polyisocyanate sind beliebige durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z. B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Bevorzugt handelt es sich bei den Ausgangskomponenten (B) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

5

Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (B) sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit Biuret- oder Isocyanuratstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

10

Geeignete Alkoxysilane (C) mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven funktionellen Gruppen der allgemeinen Formel (I) sind beispielsweise Hydroxymethyltri(m)ethoxysilan und Alkoxysilylverbindungen mit sekundären Aminogruppen oder Mercaptogruppen. Beispiele für sekundäre Aminoalkoxysilane sind N-Methyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)amin, N-Butyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-Ethyl-3-aminoisobutyltri(m)ethoxysilan oder N-Ethyl-3-aminoisobutylmethyldi(m)ethoxysilan sowie die analogen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxysilane.

15

Ebenfalls im Sinne der Erfindung geeignete Alkoxysilane (C) sind aminofunktionelle Alkoxysilylverbindungen, die gemäß der Lehre der US-A 5 364 955 durch die Umsetzung von Aminosilanen der zuvor genannten allgemeinen Formel (I), in welcher R<sub>1</sub> = H ist, mit Malein- oder Fumarsäureestern der allgemeinen Formel (II)

20



25

in welcher

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für gleiche oder verschiedene (Cyclo)-Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen,

30

erhalten werden.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind Maleinsäuredimethylester und Maleinsäurediethylester.

5 Weitere Beispiele für Alkoxysilane (C) mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven funktionellen Gruppe der allgemeinen Formel (I) sind 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan.

Bevorzugte Alkoxysilane (C) sind N-Butyl-3-aminopropyl-tri(m)ethoxysilan und 3-Mercapto-propyltri-(m)ethoxysilan.

10 Zur Herstellung des in der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten Härters (A) können selbstverständlich auch Mischungen der genannten Alkoxysilane (C) der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden. Beispielsweise sind Mischungen von Alkoxysilanen (C), die die gleiche gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle  
15 Gruppe Q, aber unterschiedliche hydrolysierbare Gruppen X enthalten, möglich. Geeignet sind auch Mischungen, die Alkoxysilane (C) der allgemeinen Formel (I) mit verschiedenen funktionellen Gruppen Q enthalten.

Die Modifizierung der Polyisocyanatkomponente (B) mit Alkoxysilanen (C) erfolgt  
20 in einem molaren NCO/Q-Verhältnis von 1 : 0,01 bis 0,75, bevorzugt in einem molaren NCO/Q-Verhältnis von 1 : 0,05 bis 0,4, wobei Q die in der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung hat.

Prinzipiell ist es natürlich auch möglich, Polyisocyanate in einem höheren molaren  
25 Verhältnis oder sogar vollständig, d.h. entsprechend bis zu einem NCO/Q-Verhältnis von 1 : 1, mit den in der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten aminofunktionellen Alkoxsilylverbindungen ( $Q = NH$ ) umzusetzen.

Als gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Lackharze (D) sind Polyhydroxylverbindungen, wie beispielsweise tri- und/oder tetrafunktionelle Alkohole und/oder die  
30



üblichen Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole geeignet.

Prinzipiell sind als Reaktionspartner (D) für den in der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten Härter (A) auch Lackbindemittel oder Lackbindemittelkomponenten mit anderen gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen als Hydroxylgruppen geeignet. Hierzu zählen beispielsweise auch Polyurethane oder Polyharnstoffe, die aufgrund der in den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind. Geeignete Reaktionspartner (D) sind beispielsweise auch Polyamine, deren Aminogruppen blockiert sind, wie z.B. Polyketimine, Polyaldimine oder Oxazolane, aus denen unter dem Einfluss von Feuchtigkeit freie Aminogruppen und, im Falle der Oxazolane, freie Hydroxylgruppen entstehen, die mit den Polyisocyanatgemischen abreagieren können. Bevorzugte Lackharze (D) sind Polyacrylatpolyole und Polyesterpolyole.

In dem erfindungsgemäß verwendeten lösemittelhaltigen 2-K-PUR-Bindemittel kommen die Polyisocyanat- und/oder Bindemittelkomponenten im allgemeinen in mit Lösungsmitteln verdünnter Form zum Einsatz. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich beispielsweise um Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Toluol, 2-Butanon, Xylol, 1,4-Dioxan, Diacetonalkohol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Butylacetat, Ethylacetat und Diacetoalkohol.

Dem erfindungsgemäß verwendeten lösemittelhaltigen 2-K-PUR-Bindemittel können gegebenenfalls als weitere Komponenten, die in der Beschichtungstechnologie üblichen Hilfsstoffe zugesetzt werden. Übliche Hilfsstoffe sind alle zur Herstellung von Lacken und Farben bekannten Zusatzstoffe, wie z.B. anorganische oder organische Pigmente, Lichtschutzmittel, Lackadditive, wie Dispergier-, Verlauf-, Verdickungs-, Entschäumungs- und andere Hilfsmittel, Haftmittel, Fungizide, Bakterizide, Stabili-

satoren oder Inhibitoren und Katalysatoren. Es können selbstverständlich auch mehrere der genannten Hilfsstoffe zugegeben werden.

Die Applikation des erfindungsgemäß verwendeten 2-K-PUR-Bindemittels auf ein Substrat erfolgt nach den in der Beschichtungstechnologie üblichen Applikationsverfahren, wie z.B. Spritzen, Fluten, Tauchen, Schleudern oder Rakeln.

Erfindungsgemäß sind als Substrate beispielsweise polymere Substrate, wie z.B. ABS, Polyamid oder Polyurethan, Metalle, die gegebenenfalls eine organische Beschichtung aufweisen können, oder auch Glas geeignet.

Das erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittel ist besonders für transparente polymere Substrate, beispielsweise für thermoplastische Polymere, wie Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Polystyrol, Polyvinylcyclohexan und dessen Copolymere oder Polyvinylchlorid oder deren Blends geeignet.

Auf die mit dem erfindungsgemäß verwendeten Haftvermittler beschichteten Untergründe können anorganische Beschichtungen, wie beispielsweise rein anorganische Lacksysteme oder auch organisch modifizierte anorganische Lacksysteme oder aber auch über ein Plasmaverfahren abgeschiedene Schichten (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{TiC}$  etc.) appliziert werden.

Unter rein anorganischen Lacksystemen sind z.B. solche über den Sol-Gel Prozess hergestellte Beschichtungen zu verstehen, die aus Monomerbausteinen aufgebaut sind, welche keine organischen Gruppen tragen, die bei gegebener Anwesenheit und idealem Netzwerkaufbau als Bestandteile im Netzwerk verbleiben könnten.

Bei derartigen Monomerbausteinen handelt es sich z.B. um Tetraalkoxysilane wie Tetra(m)ethoxysilan oder auch um Metallalkoxide wie z.B. Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumalkoxid.

Ferner können solche anorganischen Lacksysteme natürlich auch anorganische Füllstoffpartikel, z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{AlOOH}$  enthalten.

5 Unter organisch modifizierten anorganischen Lacksystemen sind z.B. solche über den Sol-Gel Prozess hergestellte Beschichtungen zu verstehen, die aus Monomerbausteinen aufgebaut sind, welche organische Gruppen tragen, die als Bestandteile im sich bildenden Netzwerk verbleiben. Diese organischen Gruppen können funktional oder nicht-funktional sein.

10 Bei Monomerbausteinen mit nicht-funktionalen organischen Gruppen handelt es sich z.B. um Alkylalkoxysilane, wie beispielsweise Methyltri(m)ethoxysilan, Arylalkoxysilane oder Phenyltri(m)ethoxysilan, sowie auch um Carbosilanverbindungen wie sie z.B. in der US-A 5 679 755, US-A 5 677 410, US-A 6 005 131, US-A 5 880 305 oder in der EP-A 947 520 beschrieben sind.

15 Bei Monomerbausteinen mit funktionalen organischen Gruppen handelt es sich z.B. um Vinyl-, Acryl- oder aber auch um Methacrylgruppen-haltige Alkoxysilane, wie Vinyltri(m)ethoxysilan, Acryloxypropyltri(m)ethoxysilan oder Methacryloxypropyltri(m)ethoxysilan, sowie um Epoxy-funktionelle Alkoxysilane, beispielsweise Glycidyl-  
20 dyloxypropyltri(m)ethoxysilan, oder auch um NCO-funktionelle Alkoxysilane wie 3-Isocyanatopropyltri(m)ethoxysilan.

Mit derartigen Monomerbausteinen ist es unter anderem möglich, ein quervernetzendes, organisches Polymersystem neben dem bestehenden oder sich bildenden anorganischen Netzwerk aufzubauen.

25

Unter funktionellen organischen Gruppen sind aber auch solche zu verstehen, die nicht notwendiger Weise für den Aufbau einer organischen Quervernetzung dienen, wie beispielsweise Halogene, Säuregruppen, Alkohol- oder Thiolgruppen. Als organische Beschichtungen sind z.B. Polyurethan-, Melaminharz vernetzende Systeme  
30 oder auch Alkydharz-Lacksysteme geeignet.

Bevorzugt sind neben den anorganischen Beschichtungen auch anorganisch-organische Hybridbeschichtungen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl über ein organisches Polymersystem als auch über ein anorganisches Polymersystem verfügen, welche nebeneinander oder verknüpft vorliegen.

Mögliche anorganisch-organische Hybridbeschichtungen sind beispielsweise solche, in denen eine organische Polymermatrix durch Zusatz oder Einbau anorganischer Bausteine modifiziert ist. Anorganische Bausteine können beispielsweise Kieselol-

dispersionen in Wasser oder in organischen Lösemitteln sein und/oder Hydrolysate von (organofunktionellen) Alkoxysilanen.

Eine besonders hohe Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit sowie eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit wird erreicht, wenn auf den mit dem erfindungsgemäß verwendeten Haftvermittler beschichteten polymeren Untergrund ein Lacksystem auf der Basis von organofunktionellen Alkoxysilanen und/oder Siloxanen appliziert werden. Ein allgemein bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Lackbindemittel ist der Sol-Gel-Prozess, wie er von C. J. Brinker und W. Scherer in „Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York (1990) ausführlich beschrieben wird. Geeignete Sol-Gel Lacke mit hoher mechanischer Beständigkeit sind Stand der Technik und werden beispielsweise in der US-A 4 624 870, US-A 3 986 997, US-A 4 027 073, EP-A 358 011, US-A 4 324 712, WO 98/52992, WO 94/06 807, US-A 6 005 131, und EP-A 947 520 beschrieben. Hydrophobe und/oder oleophobe anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen mit Antihaft- und/oder Antigraffiti-eigenschaften werden beispielsweise in der DE-A 41 18 184, WO 99 03 941 und EP-A 967 253 beschrieben.

Polymere Substrate können somit wirksam vor mechanischer Beschädigung und/oder vor Umwelteinflüssen, wie UV-Licht und/oder Verschmutzung geschützt werden.

Beispielsweise kann eine Polycarbonatplatte, die mit dem erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendeten 2-K-PUR-Bindemittel und einer gemäß der Lehre der EP-A 947 520 (Beispiel 14) organisch modifizierten, hergestellten anorganischen Beschichtung beschichtet ist, wirksam vor mechanischer Beschädigung und vor Strahlenschädigung geschützt werden. Die Schutzwirkung bleibt selbst nach intensiver Bewitterung vollständig erhalten. Eine mit dem beschriebenen Beschichtungsaufbau beschichtete Polycarbonatplatte kann mehrere Tage siedendem vollentsalztem Wasser ausgesetzt werden, ohne dass ein Haftungsverlust oder eine optische Veränderung zu erkennen ist. Nach einer 1000 stündigen Bewitterung in einem UV-A Test mit einer Intensität von  $1,35 \text{ W/m}^2$  (ASTM G 154-97, Zyklus 4) ist weder am Substrat noch am Primer oder der anorganischen Beschichtung eine optische Veränderung zu beobachten.

Die Trocknung und Härtung des erfindungsgemäß verwendeten 2-K-PUR-Bindemittels kann zwischen Umgebungstemperatur und Erweichungstemperatur des polymeren Substrates erfolgen. Zum Beispiel für Polycarbonat als Substrat liegt der Härtungstemperaturbereich bevorzugt zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  (Makrolon<sup>®</sup>, Bayer AG, Leverkusen, oder Lexan<sup>®</sup>, GE Plastics, USA) oder 20 bis  $160^\circ\text{C}$  für Apec HT<sup>®</sup> (Bayer AG, Leverkusen) bei einer Härtungsdauer zwischen 1 Minute und 60 Minuten. Besonders bevorzugt liegt der Härtungstemperaturbereich für Makrolon<sup>®</sup> zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  und für Apec HT<sup>®</sup> zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  bei einer Härtungsdauer zwischen 30 und 60 Minuten.

Die Applikations- und Härtungsbedingungen der anorganischen Beschichtungen sind vom jeweiligen Bindemittelsystem abhängig. Das erfindungsgemäß verwendete 2-K-PUR-Bindemittel und die organisch modifizierte, anorganische Beschichtung können nacheinander appliziert und ausgehärtet werden. Ebenso ist eine Nass- in Nassapplikation möglich, gefolgt von einer einmaligen Härtung im oben genannten Temperatur und Zeitintervall.

- 13 -

Für spezielle Anwendungen kann gegebenenfalls auch eine Aushärtung bei Umgebungstemperatur ausreichend sein.

## **Beispiele**

In den nachfolgend genannten Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

- 5 Als Lackadditive wurden z.B. Baysilone<sup>®</sup> OL 17 (Bayer AG, Leverkusen), Tinuvin<sup>®</sup> 292 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim) und/oder Tinuvin<sup>®</sup> 1130 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim) verwendet.

### 10 **Beispiel 1**

N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester wird, entsprechend der Lehre aus US-A 5 364 955, Beispiel 5, durch Umsetzung von äquimolaren Mengen 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit Maleinsäurediethylester hergestellt.

15

### **Beispiel 2**

In einer Standard-Rührapparatur werden 180 g (1 val NCO) eines 100 %igen HDI-Isocyanurates mit einer Viskosität von 1200 mPas (23°C), einer mittleren NCO-Gehalt von 23 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2 vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter kräftigem Rühren 17,55 g (0,05 mol) N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester aus Beispiel 1 zugetropft und eine Stunde nachgerührt. Das resultierende Additionsprodukt hat einen NCO-Gehalt von 20 %.

20

### 25 **Beispiel 3 bis 20**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 2. Tabelle 1 gibt jeweils das verwendete Polyisocyanat und Alkoxysilan in den jeweils eingesetzten Mengen an. Der sich ergebende NCO-Gehalt des Additionsproduktes ist in % angegeben.

30

- 15 -

- Polyisocyanat A HDI-Isocyanurat, 90 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 600 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 19,6 %, einer NCO-Funktionalität von 3,2.
- 5 Polyisocyanat B HDI-Biuret, 75 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 160 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 16,5 % und einer NCO-Funktionalität von 3,8.
- 10 Polyisocyanat C IPDI-Isocyanurat, 70 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 700 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 11,8 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2.
- 15 Alkoxysilan 1: N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester aus Beispiel 1
- Alkoxysilan 2: N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® 1189, Fa. Degussa-Hüls AG)
- 20 Alkoxysilan 3: Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, (Silquest A-1170, Fa. Wite)
- Alkoxysilan 4: N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® 1110, Fa. Degussa-Hüls AG)
- 25 Alkoxysilan 5: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® NTNS, Fa. Degussa-Hüls AG)



**Tabelle 1:** Beispiele 3 bis 20

Beispiel	Polyiso- cyanat	Einwaage [g],	Alkoxy- silan	Einwaage [g]	NCO- Gehalt [%]	Bemerkung * <sup>1</sup>
3	A	216	1	17,55	17,1	---
4	B	255	1	17,55	14,7	---
5	C	178	1	8,78	10,7	---
6	B	50	1	0,7	16,1	---
7	B	50	1	13,8	10,3	---
8	B	100	5	4,7	14,9	
9	B	100	5	9,4	13,5	
10	B	100	5	18,7	11,1	
11	B	100	5	46,7	5,9	60% in BA
12	C	100	2	3,29	10,8	
13	C	100	2	6,5	9,8	
14	C	100	2	13,1	8,3	
15	C	100	2	32,6	3,5	60% in BA
16	B	50	2	2,3	14,9	
17	B	50	4	1,89	15,0	
18	B	100	3	6,69	14,7	
19	C	100	5	3,34	10,8	
20	B	100	1	103,23	1,8	70% in BA

\*<sup>1</sup>) FK.: Festkörpergehalt in Gew.-%, BA: Butylacetat

- 5 Für die erfindungsgemäß verwendeten 2-K-PUR-Bindemittel geeignete Polyole und Hilfsstoffe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Herstellung der Komponenten B1 bis B5 erfolgt durch beliebiges Zusammengeben der in Tabelle 2 aufgeführten Einzelkomponenten in beliebiger Reihenfolge und anschließendem Durchmischen bei Raumtemperatur.

Polyol 1: Trimethylolpropan

Polyol 2: Desmophen® 670 (Bayer AG, Leverkusen), welches einen handelsüblichen, schwach verzweigten, hydroxylgruppen-haltigen Polyester 80 %ig in BA mit einem Hydroxylgehalt von 3,5 %, einer Säurezahl von 2 mg KOH/g und einer Viskosität von 2800 mPas (23°C) darstellt

Polyol 3: Desmophen® 800 (Bayer AG, Leverkusen), welches einen handelsüblichen, stark verzweigten, hydroxylgruppen-haltigen Polyester, lösemittelfrei mit einem Hydroxylgehalt von 8,6 %, einer Säurezahl von 4 mg KOH/g und einer Viskosität von 850 mPas (23°C, 70 % MPA) darstellt

Polyol 4: Desmophen® VPLS 2249/1 (Bayer AG, Leverkusen), welches einen handelsüblichen, verzweigten, kurzkettigen, Polyester lösemittelfrei mit einem Hydroxylgehalt von 16 %, einer Säurezahl von 2 mg KOH/g und einer Viskosität von 1900 mPas (23°C) darstellt.

DAA: Diacetonalkohol

**Tabelle 2:** Polyole und Hilfsstoffe (erfindungsgemäß)

	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Polyol (X) X= 1, 2, 3, 4	12,3 g (1)	15,4 g (2)	11,6 g (2) 3,1 g (3)	3,9 g (2) 9,2 g (3)	12,3 g (4)
Butylacetat	3,1 g	—	0,8 g	2,3 g	3,1 g
Baysilone® OL 17 10%ig in DAA	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g

	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Tinuvin® 292 10%ig in DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Tinuvin 1130 10%ig in DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Zinkoctoat 10%ig in DAA	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g
DAA	170,5 g	170,5 g	170,5 g	170,5 g	170,5 g
Äquivalentgewicht	692,0 g	6012,0 g	4835,0 g	3521,0 g	1639,0 g

Herstellung des erfindungsgemäß als Haftvermittler (Primer) verwendeten 2-K-PUR-Bindemittels (Beispiel 21 bis 27)

- 5 Bei Raumtemperatur werden jeweils in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1 ein siliziummodifiziertes Polyisocyanat aus Tabelle 1 mit einer der Polyolmischungen B 1 bis B 5 aus Tabelle 2 zusammengegeben und gemischt. Das erfindungsgemäß verwendete 2-K-PUR-Bindemittel ist applikationsfertig. Entsprechende Kombinationen der Polyolmischung B1 bis B5 und den siliziummodifizierten Polyisocyanaten aus
- 10 Tabelle 1 sind möglich. Tabelle 3 enthält beispielhaft für alle sich aus Tabelle 1 und Tabelle 2 ergebenden Kombinationsmöglichkeiten die Herstellung erfindungsgemäße verwendeter 2-K-PUR-Bindemittel.

**Tabelle 3:** Erfindungsgemäß als Haftvermittler (Primer) verwendeten 2-K-PUR-Bindemittel

Beispiel	Polyisocyanat aus Beispiel	Einwaage [g]	Polyolkomponente	Einwaage [g]
21	4	5,7	B 2	100
22	8	48,9	B 1	100
23	12	7,75	B 2	100

24	14	37,3	B 5	100
25	15	30,1	B 3	100
26	18	21	B 5	100
27	12	13,2	B 4	100

### **Beispiel 28**

26,4 g einer 75 %igen Lösung eines hydroxyfunktionellen Polyacrylats in Xylol mit einem Hydroxylgehalt von 2,8 %, einer Säurezahl von 2 mg KOH/g und einer Viskosität von 3500 mPas (23°C) sowie 0,94 g Baysilone Öl OL 17 (10 %ig in Xylol), 0,35 g DBTL (Dibutylzinnlaurat, 10 %ig in Xylol) und 25 g Xylol werden homogen vermischt. In diese Mischung werden 12,5 g der siliziummodifizierten Isocyanatkomponente aus Beispiel 4 eingeführt.

### **Anwendungsbeispiele**

Anhand der folgenden Beispiele wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäß als Haftvermittler (Primer) verwendeten 2-K-PUR-Bindemittel demonstriert.

### **Beispiel 29**

Haftvermittler für eine hydrophober/oleophobe siliziumhaltige Beschichtung

Auf ein mit einem handelsüblichen Haftvermittler (Sigma Universal Primer® 7417, Fa. Sigmakalan, NL) und Epoxykorrosionsschutzlack (Sigma Multiguard®, Fa. Sigmakalan, NL) beschichtetes Stahlblech wird das erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittel aus Beispiel 28 in einer Trockenschichtdicke von ca. 15 µm aufgetragen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

Auf den Haftvermittler wird ein organisch modifizierter anorganischer Lack, der zusammengesetzt ist aus 64,6 Gew.-% eines ethoxyfunktionellen Siloxans, herge-

stellt gemäß Beispiel 2 in WO 98/52992, 12,9 Gew.-% einer 50 %igen Dispersion eines Polykondensationsproduktes von Tetraethoxysilan in n-Butanol, 15,5 Gew.-% eines  $\alpha,\omega$ -hydroxyfunktionellen Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von ca. 6 %, 1,3 Gew.-% 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und 5,7 Gew.-% einer ca. 2 %igen Lösung von para-Toluolsulfonsäure in n-Butanol, in einer Trockenschichtdicke von ca. 40  $\mu\text{m}$  aufgetragen und ebenfalls 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

Der resultierende Schutzüberzug zeigt eine sehr gute Haftung auf dem polymeren Untergrund. Er ist bewitterungsstabil und schützt wirksam vor Verschmutzung. Von einem Permanentmarker der Fa. Edding (Edding® 850) wird die Beschichtung nicht benetzt. Der Marker lässt sich 24 Stunden nach Auftragen mit einem Lappen ohne Zuhilfenahme von Reinigungsmittel rückstandslos entfernen.

Haftungseigenschaften des erfindungsgemäß als Haftvermittler (Primer) verwendeten 2-K-PUR-Bindemittels auf Polycarbonat

### Beispiel 30

Auf eine Makrolon®-Platte wurde das erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittel gemäß Beispiel 22 in Tabelle 3 in einer Schichtdicke von ca. 0,2  $\mu\text{m}$  aufgeschleudert und 60 Minuten bei 130°C gehärtet. Anschließend wurde eine in EP-A 0 947 520 Beispiel 14 beschriebene, siliziumhaltige Beschichtung in einer Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  aufgeschleudert und 60 Minuten bei 130°C ausgehärtet.

### Beispiel 31

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 30. Es wurde jedoch das erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittel aus Beispiel 23 in Tabelle 3 in einer Schichtdicke von ca. 0,2  $\mu\text{m}$  aufgeschleudert

**Vergleichsbeispiel 1**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 30 und 31. Es wurde statt des erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittels 3-Aminopropyltrimethoxysilan als ein aus dem Stand der Technik bekannter Primer für Polycarbonat in einer Schichtdicke von ca. 0,2 µm aufgeschleudert

**Vergleichsbeispiel 2**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 30 und 31. Es wurde ein nicht siliziummodifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1 100 g der Polyolkomponente B 2 aus Tabelle 2 mit 7,2 g einer 70 %igen Lösung in Butylacetat eines IPDI-Isocyanurates einem mittleren NCO-Gehalt von 11,8 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2 und einer Viskosität von 700 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,2 µm aufgeschleudert.

**Vergleichsbeispiel 3**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 30 und 31. Es wurde ein nicht siliziummodifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1 100 g der Polyolkomponente B 2 aus Tabelle 2 mit 5,1 g einer 75 %igen Lösung in Butylacetat eines HDI-Biurets mit einem mittleren NCO-Gehalt von 16,5 % und einer NCO-Funktionalität von 3,8 und einer Viskosität von 160 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,2 µm aufgeschleudert.

Die gemäß der Beispiele 30 und 31 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 beschichteten Makrolon®-Platten wurden vor und nach Bewitterung auf Haftung überprüft. Hierzu wurde je eine Platte 8 Stunden bei 100°C in demineralisiertem Wasser gelagert. Eine weitere Probe wurde 14 Tage bei 65°C in demineralisiertem Wasser gelagert. Des weiteren wurde je eine Platte 1000 h gemäß ASTM G 154-97 Zyklus 4 bewittert. Nach der Bewitterung wurde die Haftung mittels Gitterschnitt DIN EN

ISO 2409 geprüft. Die Ergebnisse der Gitterschnittprüfung nach Bewitterung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

5 **Tabelle 4:** Gitterschnitt gemäß DIN EN ISO 2409 nach Bewitterung

	Beispiel 30	Beispiel 31	Vergleichs beispiel 1	Vergleichs beispiel 2	Vergleichs beispiel 3
Grundhaftung (vor Bewitterung)	0	0	0	5	0
Haftung nach 8 h Auslagerung in demineralisiertem Wasser bei 100 °C	0	0	5	---	5
Haftung nach 14 d Auslagerung in demineralisiertem Wasser bei 65 °C	0	0	5	---	5
Haftung nach 1000 h Bewitte- rung gemäß ASTM G 154-97 Zyklus 4	0	0	---	---	---

Gitterschnitt-Kennwert:

keinerlei Ablösungen (0)

vollständige Ablösung (5)

10 nicht durchgeführt (---)

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass das erfindungsgemäß als Haftvermittler verwendete 2-K-PUR-Bindemittel zu einer guten Haftung und ausgezeichneten Bewitterungsstabilität der organisch modifizierten, anorganischen Beschichtungen auf polymeren

Substraten wie z.B. Polycarbonat, Polymethylmethacrylat oder Polyurethan führt. 3-Aminopropyltrimethoxysilan, ein aus dem Stand der Technik bekannter Primer für Polycarbonat, führt bei Lagerung in demineralisiertem Wasser zur vollständigen Enthaftung. Haftvermittler auf der Basis von nicht erfindungsgemäß modifizierten

5 Polyisocyanaten haben entweder keine ausreichende Grundhaftung oder zeigen eine deutlich geringe Beständigkeit bei Bewitterung/Wasserlagerung als die erfindungsgemäßen Haftvermittler.



**Patentansprüche**

1. Verwendung von lösemittelhaltigen Zwei-Komponenten-Polyurethan-Bindemitteln enthaltend

5

1. eine Härterkomponente (A), enthaltend ein Additionsprodukt aus mindestens einem organischen Polyisocyanat (B) mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,5 bis 5,0 und einen Isocyanatgehalt von 8 bis 27 Gew.-% und einem Alkoxysilan (C) mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe der allgemeinen Formel (I)

10



in welcher

15

Q eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe,

Z eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-Alkylengruppe,

20

X eine hydrolysierbare Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> Alkoxy,

Y gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylgruppen und

a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

25

und

2. ein gegenüber Isocyanatgruppen reaktives Lackharz (D),

30

als Haftvermittler.

- 25 -

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Lackharzes (D) zu den Isocyanatgruppen des Härters (A) zwischen 0,5 : 1 bis 2 : 1 liegt.
- 5 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Härterkomponente (A) enthaltende Polyisocyanat (B) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,3 bis 4,5 und einen Isocyanatgruppen-Gehalt von 11,0 bis 24,0 Gew.-% aufweist.
- 10 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polyisocyanat (B) für Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen steht.
- 15 5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polyisocyanat (B) für Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit Biuret- oder Isocyanuratstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan steht.
- 20 6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass organische Polyisocyanate (B) mit Alkoxysilanen (C) in einem molaren NCO/Q-Verhältnis von 1 : 0,01 bis 0,75 umgesetzt wird, wobei Q die in allgemeiner Formel (I) beschriebene Bedeutung hat.
- 25 7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane (C) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- 26 -

Q OH, SH oder  $\text{NHR}_1$ , wobei  $\text{R}_1$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Arylgruppe oder für  $-\text{Z-SiX}_a\text{Y}_{3-a}$  steht,

Z eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe,

X eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  Alkoxygruppe,

Y gleiche oder verschiedene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppen und

a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

sind.

8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler auf ein Substrat aufgetragen wird und anschließend eine Beschichtung appliziert wird.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe der polymeren Substrate, Metall- oder Glas-substrate.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylcyclohexan und dessen Copolymere, Polyvinylchlorid oder deren Blends.

11. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ausgewählt ist aus der Gruppe der anorganischen Beschichtungen, organischen Beschichtungen oder anorganisch-organischen Hybridbeschichtungen.

- 27 -

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Beschichtung siliziumhaltig ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00205

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/06 C08G18/80 C08G18/42 C08G18/32 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 842 991 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 20 May 1998 (1998-05-20) page 11, line 13-29; claims 1,4,6; example 1; table 1	1-9, 11, 12
X	EP 0 489 688 A (CIBA GEIGY AG) 10 June 1992 (1992-06-10) page 8, line 31; example 1; tables 1,2	1-11
X	EP 0 872 499 A (BAYER AG) 21 October 1998 (1998-10-21) cited in the application page 9, line 44-58; examples 2,6	1-9, 11
X	DE 39 39 180 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 31 May 1990 (1990-05-31) column 4, line 37-65; example 1	1-4, 6-9, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2002

Date of mailing of the international search report

10/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00205

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0842991	A	20-05-1998	AU 717007 B2	16-03-2000
			AU 4365397 A	21-05-1998
			CN 1182766 A	27-05-1998
			DE 69704919 D1	28-06-2001
			DE 69704919 T2	29-11-2001
			DK 842991 T3	06-08-2001
			EP 0842991 A1	20-05-1998
			JP 10195173 A	28-07-1998
			US 5866657 A	02-02-1999
EP 0489688	A	10-06-1992	CA 2056751 A1	05-06-1992
			DE 59107511 D1	11-04-1996
			EP 0489688 A1	10-06-1992
			IE 914200 A1	17-06-1992
			JP 3230060 B2	19-11-2001
			JP 4308596 A	30-10-1992
EP 0872499	A	21-10-1998	DE 19715427 A1	15-10-1998
			CA 2234337 A1	14-10-1998
			EP 0872499 A1	21-10-1998
			JP 10287725 A	27-10-1998
			US 5854338 A	29-12-1998
DE 3939180	A	31-05-1990	JP 2145660 A	05-06-1990
			JP 2772002 B2	02-07-1998
			DE 3939180 A1	31-05-1990
			KR 133525 B1	20-04-1998
			KR 140214 B1	15-06-1998
			US 5109057 A	28-04-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00205

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/06 C08G18/80 C08G18/42 C08G18/32 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 842 991 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 11, Zeile 13-29; Ansprüche 1,4,6; Beispiel 1; Tabelle 1	1-9, 11, 12
X	EP 0 489 688 A (CIBA GEIGY AG) 10. Juni 1992 (1992-06-10) Seite 8, Zeile 31; Beispiel 1; Tabellen 1,2	1-11
X	EP 0 872 499 A (BAYER AG) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 44-58; Beispiele 2,6	1-9, 11
X	DE 39 39 180 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 31. Mai 1990 (1990-05-31) Spalte 4, Zeile 37-65; Beispiel 1	1-4, 6-9, 11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0842991 A	20-05-1998	AU 717007 B2	16-03-2000
		AU 4365397 A	21-05-1998
		CN 1182766 A	27-05-1998
		DE 69704919 D1	28-06-2001
		DE 69704919 T2	29-11-2001
		DK 842991 T3	06-08-2001
		EP 0842991 A1	20-05-1998
		JP 10195173 A	28-07-1998
		US 5866657 A	02-02-1999
EP 0489688 A	10-06-1992	CA 2056751 A1	05-06-1992
		DE 59107511 D1	11-04-1996
		EP 0489688 A1	10-06-1992
		IE 914200 A1	17-06-1992
		JP 3230060 B2	19-11-2001
		JP 4308596 A	30-10-1992
EP 0872499 A	21-10-1998	DE 19715427 A1	15-10-1998
		CA 2234337 A1	14-10-1998
		EP 0872499 A1	21-10-1998
		JP 10287725 A	27-10-1998
		US 5854338 A	29-12-1998
DE 3939180 A	31-05-1990	JP 2145660 A	05-06-1990
		JP 2772002 B2	02-07-1998
		DE 3939180 A1	31-05-1990
		KR 133525 B1	20-04-1998
		KR 140214 B1	15-06-1998
		US 5109057 A	28-04-1992